

12.11.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

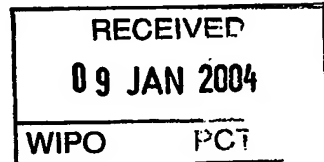
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月13日

出願番号
Application Number: 特願2002-329097
[ST. 10/C]: [JP2002-329097]

出願人
Applicant(s): 日本曹達株式会社

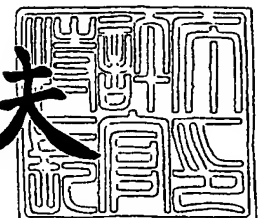


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002K024

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 木村 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 藤田 佳孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 中本 憲史

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096482

【弁理士】

【氏名又は名称】 東海 裕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】 松橋 泰典

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005256

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9906184

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 単分子膜の製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 表面が平滑である金属酸化物膜を基板上に成膜し、さらに、少なくとも 1 以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を接触させることを特徴とする単分子膜の製造方法。

【請求項 2】 表面が平滑である金属酸化物膜を塗布または吹き付けにより基板上に成膜したことを特徴とする請求項 1 に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 3】 表面が平滑である金属酸化物膜を、200℃以下の温度で乾燥させる工程を含む方法により成膜したことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 4】 表面が平滑である金属酸化物膜の平均表面粗さが 20 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 5】 表面が平滑である金属酸化物膜の平均表面粗さが 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 6】 表面が平滑である金属酸化物膜が、3 以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも 1 種含有する溶液に加水分解開始温度以下で水を添加し加水分解及び縮重合する方法により製造された金属酸化物前駆体を含む溶液を基板上に塗布し、乾燥させて得られた金属酸化物膜であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 7】 水を添加する温度が、-50～-100℃の範囲であることを特徴とする請求項 6 に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 8】 添加する水の量が、該金属化合物の総モル数に対してモル比で 1/2 以上 2 未満であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 9】 添加する水の量が、該金属化合物の総モル数に対してモル比で 1 以上 2 未満であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 10】 表面が平滑である金属酸化物膜が、3 以上の加水分解性基を有す

る金属化合物を少なくとも1種含有する溶液に該金属化合物の総モル数に対してモル比で1/2以上1未満の水を添加する工程の後、加水分解開始温度以下の温度で残りの水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対してモル比で1/2以上2未満の水を分割して添加して製造された金属酸化物前駆体を含む溶液を基板上に塗布し、乾燥させて得られた金属酸化物膜であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項11】加水分解開始温度以下の温度が -50°C ～ -100°C の範囲の温度であることを特徴とする請求項10に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項12】金属化合物が、式(I)

【化1】



(式中、Mは、金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは、水素原子または、金属原子と酸素原子を介して結合を形成でき得る加水分解性基を有していてもよい有機基を表し、a、及びbは、それぞれ独立に、0又は1～mのいずれかの整数を表し、 $a+b=m$ を表し、mは金属原子の原子価を表す。)で表される化合物または該化合物の部分加水分解重縮合物であることを特徴とする請求項2～11のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項13】加水分解性基が、アルコキシ基であることを特徴とする請求項2～12のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項14】金属酸化物前駆体が、平均粒径1～10 nmの範囲にある粒子であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項15】表面が平滑である金属酸化物膜が、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している金属-酸素結合を有する分散質を含む溶液を用いて基板上に形成した金属酸化物膜であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項16】金属-酸素結合を有する分散質が、平均粒径1～10 nmの範囲にある粒子であることを特徴とする請求項15に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項17】金属-酸素結合を有する分散質が、金属アルコキシドの加水分解生成物であることを特徴とする請求項16に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 18】金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 19】金属系界面活性剤が、式 (I I)

【化 2】



(式中、 R^1 は、1価炭化水素基、置換基を有する 1 価炭化水素基、1 価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属原子を表し、Yは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1) のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが 2 以上の場合、 R^1 は、同一または相異なっているいてもよく、(m-n) が 2 以上の場合、Xは、同一または相異なっているいてもよい。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～18 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 20】式 (I I) で表される化合物が、式 (I I I)

【化 3】



(式中、 R^2 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレーン基、または、ケイ素原子及び／または酸素原子を含む 2 価官能基を表し、Zは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、または含フッ素アルコキシ基を表し、Y、M、及びmは前記と同じ意味を表し、pは、0 または整数を表し、qは、0 又は 1 を表し、rは 0 または 1～(m-1) の整数を表す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の単分子膜の製造方法。

【請求項 21】基板が、プラスチックであることを特徴とする請求項 1～20 のいずれかに記載の単分子膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板表面上に、微細なパターニングを行なうのに最適である稠密な単分子膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来技術】

基板上への微細なパターニング方法として、例えば、基板をあらかじめ何らかの方法で洗浄した後、該表面を親水化して、フッ化アルキルシランの単分子膜を該基板上に化学気相蒸着法で形成し、酸素を含む雰囲気下で紫外線、または電子ビームを照射して単分子膜を除去する方法が知られている。（特許文献1を参照）

【0003】

【特許文献1】

特開 2000-282240号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

微細なパターニングを行うためには、上記したように、化学気相蒸着法を用い稠密な単分子膜を形成する必要があるが、化学気相蒸着法は、高温真空状態で行うため特殊な装置を必要とし、さらに単分子膜を形成するのに時間を有するという問題があった。

本発明は、短時間でしかも微細なパターニングが可能な稠密な自己集積単分子膜を成膜する方法を提供することを目的とする。

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の金属酸化物膜を下地層に用いることで、稠密な単分子膜を短時間で成膜できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は、

(1) 表面が平滑である金属酸化物膜を基板上に成膜し、さらに、少なくとも1

以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を接触させることを特徴とする単分子膜の製造方法、

(2) 表面が平滑である金属酸化物膜を塗布または吹き付けにより基板上に成膜したことを特徴とする (1) に記載の単分子膜の製造方法、

(3) 表面が平滑である金属酸化物膜を、200℃以下の温度で乾燥させる工程を含む方法により成膜したことを特徴とする (1) または (2) に記載の単分子膜の製造方法、

(4) 表面が平滑である金属酸化物膜の平均表面粗さが20nm以下であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(5) 表面が平滑である金属酸化物膜の平均表面粗さが10nm以下であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(6) 表面が平滑である金属酸化物膜が、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含有する溶液に加水分解開始温度以下で水を添加し加水分解及び縮重合する方法により製造された金属酸化物前駆体を含む溶液を基板上に塗布し、乾燥させて得られた金属酸化物膜であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(7) 水を添加する温度が、-50~-100℃の範囲であることを特徴とする (6) に記載の単分子膜の製造方法、

(8) 添加する水の量が、該金属化合物の総モル数に対してモル比で1/2以上2未満であることを特徴とする (6) または (7) に記載の単分子膜の製造方法、

(9) 添加する水の量が、該金属化合物の総モル数に対してモル比で1以上2未満であることを特徴とする (6) または (7) に記載の単分子膜の製造方法、

(10) 表面が平滑である金属酸化物膜が、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含有する溶液に該金属化合物の総モル数に対してモル比で1/2以上1未満の水を添加する工程の後、加水分解開始温度以下の温度で残りの水を添加する工程を有し、該金属化合物の総モル数に対してモル比で1/2以上2未満の水を分割して添加して製造された金属酸化物前駆体を含む溶液を基板上に塗布し、乾燥させて得られた金属酸化物膜であることを特徴とする (1)

～ (5) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(11) 加水分解開始温度以下の温度が -50°C ～ -100°C の範囲の温度であることを特徴とする (10) に記載の単分子膜の製造方法、

(12) 金属化合物が、式 (I)

【化4】

$\text{R}_a\text{MX}_b \cdots (\text{I})$

(式中、Mは、金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは、水素原子または、金属原子と酸素原子を介して結合を形成でき得る加水分解性基を有していてもよい有機基を表し、a、及びbは、それぞれ独立に、0又は1～mのいずれかの整数を表し、 $a+b=m$ を表し、mは金属原子の原子価を表す。) で表される化合物または該化合物の部分加水分解重縮合物であることを特徴とする (2) ～

(11) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(13) 加水分解性基が、アルコキシ基であることを特徴とする (2) ～ (12) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(14) 金属酸化物前駆体が、平均粒径1～10 nmの範囲にある粒子であることを特徴とする (1) ～ (13) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(15) 表面が平滑である金属酸化物膜が、有機溶媒中、酸、塩基、及び／または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している金属－酸素結合を有する分散質を含む溶液を用いて基板上に形成した金属酸化物膜であることを特徴とする (1) ～ (5) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(16) 金属－酸素結合を有する分散質が、平均粒径1～10 nmの範囲にある粒子であることを特徴とする (15) に記載の単分子膜の製造方法、

(17) 金属－酸素結合を有する分散質が、金属アルコキシドの加水分解生成物であることを特徴とする (16) に記載の単分子膜の製造方法、

(18) 金属が、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、鉛からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする (1) ～ (17) のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(19) 金属系界面活性剤が、式 (II)

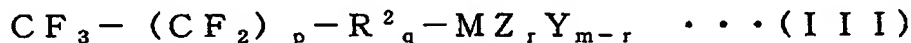
【化5】



(式中、 R^1 は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、Mは、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を表し、Yは、加水分解性基を表し、nは、1～(m-1)のいずれかの整数を表し、mはMの原子価を表し、nが2以上の場合、 R^1 は、同一または相異なっているいてもよく、(m-n)が2以上の場合、Xは、同一または相異なっているいてもよい。)で表される化合物であることを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の単分子膜の製造方法、

(20)式(I I)で表される化合物が、式(I I I)

【化6】



(式中、 R^2 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレン基、または、ケイ素原子及び/または酸素原子を含む2価官能基を表し、Zは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基、または含フッ素アルコキシ基を表し、Y、M、及びmは前記と同じ意味を表し、pは、0または整数を表し、qは、0又は1を表し、rは0または1～(m-1)の整数を表す。)で表される化合物であることを特徴とする(19)に記載の単分子膜の製造方法、

(21)基板が、プラスチックであることを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の単分子膜の製造方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の単分子膜の製造方法は、表面が平滑である金属酸化物膜を基板上に成膜し、さらに、少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤を接触させることを特徴とする。

表面が平滑であるとは、単分子膜に、紫外線、または電子ビーム等を照射して

膜を形成している分子を除去してパターンを形成する方法において、ナノスケールの微細なパターンを形成できる緻密な単分子膜を形成できる程度に、金属酸化物が均質に膜中に分散し、しかも、膜表面が平滑に形成されている状態を示し、具体的には、金属酸化物膜の平均表面粗さが20 nm以下好ましくは10 nm以下であることを特徴とする。

【0008】

このような、表面が平滑である金属酸化物膜の形成方法として、具体的には、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含有する溶液に加水分解温度以下で水を添加し加水分解及び縮重合する方法により製造された金属酸化物前駆体を含む溶液を基板上に塗布または吹き付けて、200℃以下の温度で乾燥させる方法を例示することができる。

本発明に用いられる3以上の加水分解性基を有する金属化合物は、金属原子に直接または、炭素鎖等の連結基を介して等のような形であっても加水分解性基が分子内に3以上有する金属原子含有化合物であれば、特に限定はされない。加水分解性基とは、水と接触して加水分解する官能基、または水存在下で金属原子と酸素原子を介して結合形成し得る官能基を示すこととし、具体的には、ハロゲン原子、アミノ基、アルコキシ基、エステル基、カルボキシ基、ホスホリル基、イソシアナート基、シアノ基、エポキシ基等を例示することができる。

また、「少なくとも1種」とは、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含まれていれば、他の金属化合物、例えば、2の反応性基を有する化合物等を含んでいても構わないことを意味する。

【0009】

上記金属化合物として、具体的には、式(I)で表される化合物を例示することができる。

式(I)中、Mは金属原子を表し、好ましくは金属アルコキシドまたは金属カルボキシレートが合成可能な金属原子、すなわち周期律表第III、IVあるいはV族の3～5価の金属原子であり、具体的にはケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、タンタル、タングステン、亜鉛などの金属原子を例示することができ、好ましくはケイ素、ゲルマニウム、

チタン、ジルコニウム、アルミニウムである。

【0010】

Rは、水素原子または、金属原子と酸素原子を介して結合を形成でき得る加水分解性基を有していてもよい有機基を表す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～12のアルキル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブromoプロピル基、ブromoオクチル基、トリフロロプロピル基などの炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、グリシドキシプロピル基、エポキシシクロヘキシルエチル基などの炭素数1～12のエポキシアルキル基、アミノプロピル基、アミノブチル基などの炭素数1～12のアミノアルキル基、フェニル基、ベンジル基などの炭素数6～12の芳香族基、ビニル基、アリル基、アクリルオキシプロピル基、メタクリルオキシプロピル基などの炭素数2～12の感光性基等を例示することができる。

【0011】

式(I)中、Xは、金属原子Mに結合した加水分解性基であり、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などの炭素数1～12のアルコキシ基、イミノヒドロキシ基、アミノヒドロキシ基、エノキシ基、アミノ基、カルバモイル基、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子等を例示することができる。

【0012】

式(I)中、a、及びbは、それぞれ独立に、0又は1～mのいずれかの整数を表し、 $a + b = m$ を表し、mは金属原子の原子価を表す。分子内に3以上の加水分解性基を有するとは、具体的には、bが3以上の場合、bが2以下であって、加水分解性基を有するRが1以上であり合計で3以上である場合を例示することができる。

また、加水分解に供される金属化合物は、3以上の加水分解性基を有するという条件を満足する化合物であれば、式(I)等で代表される単分子化合物である必要はなく、例えば、式(I)等で表される化合物を同様の方法等を用いて得られた部分加水分解縮重合物であっても構わない。この場合、部分加水分解縮重合物とは、金属酸化物状態になる前の状態の縮重合物をいう。

【0013】

式(I)で表される金属化合物として具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリエトキシシラン、 α -ブチルフェニルジクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、8-ブromoオクチルトリクロロシラン、3-ブromoプロピルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を例示することができ、特にテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、チタンテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシドを好ましく例示することができる。

これらの金属化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0014】

本発明で用いる水としては、一般水道水、蒸留水、イオン交換水などを用いることができる。これらのうち、蒸留水またはイオン交換水が好ましく、特に電気導度が $2 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以下のイオン交換水が好ましい。

また、上記の水は、有機溶媒により希釈して用いるのが好ましい。

そのような有機溶媒としては、金属化合物が水と反応して加水分解しない温度以下の凝固点を有するもの、すなわち凝固点が 0°C 以下、特に -10°C 以下のものが好ましい。このような有機溶媒としては、金属化合物との反応性を有しないものが好ましく、具体的にはアルコール類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類等を例示することができる。これらの有機溶媒のさらに詳細な具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、ヘキサントリオール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、ギ酸ブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸ベンジル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ペンチル、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチラール、アセタール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、ミシチレン、テトラリン、ブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、シクロペン

タン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロプロパン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、クロロブタン、クロロペンタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、プロモメタン、プロモエタン、プロモプロパン、プロモベンゼン、クロロプロモメタンなどを挙げることができる。これらのうち、アルコール類、エステル類および炭化水素類が好ましく、特にブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、トリメチルヘキサノール、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ペンタン、ヘキサン、キシレンなどが好ましい。また、前記有機溶媒は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。水と有機溶媒とが均一に溶解混合する場合には、そのまま使用することができる。また、水と有機溶媒とが均一に混合しない場合には、例えば1, 2-ビス-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6)ノニルフェニルエーテルなどの界面活性剤を利用したり、攪拌処理、超音波処理などの方法で均一に分散して使用することができる。水の使用量は、有機溶媒100重量部に対し、好ましくは1~50重量部、さらに好ましくは1~30重量部、特に好ましくは1~15重量部であり、50重量部を超えると生成する粒子の凝集が激しくなることがある。

【0015】

使用する水の量は、該金属化合物中の加水分解性基の総モル数に対して、モル比で1/2以上2未満であるのが好ましく、また水を1/2以上1未満の水を添加する工程の後、加水分解開始温度以下の温度で残りの水を添加する工程に分割して添加するのが好ましい。1/2未満では、加水分解及び縮重合が均一に進行せず、式(I)等で表される金属化合物が未反応のまま残り、均質で稠密な膜を形成できない。また、2以上では、加水分解及び縮重合過程において、ゲル化または粒子の凝集がおこり、やはり、均質で稠密な膜を形成することができない。

【0016】

加水分解及び縮重合の過程は、有機溶媒中で行うのが好ましく、そのような有

機溶媒として、水と混合して用いる有機溶媒と同様のものを具体的に例示することができ、中でも、特に、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒を好ましく例示することができる。

【0017】

有機溶媒の使用量は、該金属化合物 100 重量部に対し、好ましくは 10～5,000 重量部、さらに好ましくは 100～3,000 重量部であり、10 重量部未満では生成する微粒子が結合した状態で成長し、粒径制御が困難になる場合があり、一方 5,000 重量部を超えると溶液が希薄すぎて、微粒子の生成が困難な場合がある。

【0018】

本発明において、該金属化合物と水を添加する温度は、分割して添加する残りの水を添加する工程において該金属化合物の加水分解開始温度以下であるのが好ましい。この場合加水分解開始温度とは、該金属化合物と水が接触した際に、加水分解が進行する最下限温度である。加水分解開始温度以下で、溶液が凝固しない範囲の温度であれば、特に限定されないが、特に $-50 \sim -100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度であることが好ましい。加水分解開始温度以下で水を添加した後、最終的には、加水分解開始温度以上に昇温して反応を行うのが好ましい。場合によって、溶媒還流温度まで、昇温して反応を行うこともできる。

【0019】

以上のような方法で得られた金属金属化合物の構造は、定かではないが、用いた有機溶媒中において凝集することなく、溶解もしくは均一に分散しており、透明な溶液を形成している。膜を成形する場合には、この溶液をそのまま用いることもできるし、適当な溶媒で希釈して、また溶媒を留去した後別の溶媒に再溶解して用いることができる。

【0020】

本発明の金属酸化物前駆体を含む溶液の製造方法は、該金属化合物の総モル数に対してモル比で $1/2$ 以上 1 未満の水を添加する工程 (1) の後、加水分解開始温度以下で温度で残りの水を添加する工程 (2) を有し、金属化合物の総モル

数に対してモル比で 1/2 以上 2 未満の水を分割して製造される。上記工程 (1) と (2) は、工程 (1) の後に工程 (2) を行ない、水を分割して添加する工程は、加水分解開始温度以下の温度である $-50 \sim -100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で水を添加して必要に応じて、水添加後加水分解開始温度以上、または溶媒還流温度まで昇温して反応を行うこともできる。

上記の方法で製造された金属酸化物前駆体は、平均粒径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲の粒子からなる単分散の分散質を含む溶液を形成する。また、有機溶媒中、酸、塩基、及び/または分散安定化剤の非存在下、凝集せずに安定に分散している金属-酸素結合を有する分散質を含む溶液であることを特徴とする。

【0021】

この場合、分散質とは、分散系中に分散している微細粒子のことをいい、コロイド粒子等を例示することができるが、本発明において、具体的には、金属-酸素結合を有する分散質平均粒径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ の範囲の粒子からなる単分散の分散質を含む溶液であり、また、有機溶媒は、有機物質で分散質を分散できるものであれば特に限定されず、具体的には、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、また特開平 9-208438 号公報に記載されている二酸化チタン分散体の分散媒に用いられているメチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等のシリコン等を例示することができる。なかでも、水の溶解度が大きく、低温で凝固しない溶媒が好ましく、具体的には低級アルコール系溶媒、エーテル系溶媒等を好ましく例示することができる。また、これらの溶媒は 1 種単独で、または 2 種以上を混合して用いることができる。

【0022】

この場合の酸または塩基は、凝結してできた沈殿を再び分散させる解膠剤とし

て、また、金属アルコキシド等を加水分解、脱水縮合させてコロイド粒子等の分散質を製造するための触媒として、及び生成した分散質の分散剤として機能するものであれば特に制限されず、酸として具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、ホウフッ化水素酸等の鉍酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、炭酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸等を例示することができ、さらには、光照射によって酸を発生する光酸発生剤、具体的には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等を例示することができる。また、塩基として、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、アンモニア、ジメチルホルムアミド、ホスフィン等を例示することができる。

【0023】

また、この場合の分散安定化剤とは、分散質を分散媒中になるべく安定に分散させるために添加させる成分をいい、解膠剤、保護コロイド、界面活性剤等の凝結防止剤等を示す。このような作用を有する化合物として、具体的には、キレート性の化合物を例示することができ、分子骨格中に少なくとも1個のカルボキシル基が含まれており、金属に対して強いキレート効果を有するものが好ましく、このような化合物として、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等の多価カルボン酸、またはヒドロキシカルボン酸等を例示することができ、さらに、ピロリン酸、トリポリリン酸等を例示することができる。また、同じく金属原子に対して強いキレート能力を有する多座配位子化合物として、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサレンジオン、2, 4-ヘプタレンジオン、3, 5-ヘプタレンジオン、2, 4-オクタレンジオン、2, 4-ノナレンジオン、5-メチルーヘキサレンジオン等を例示することができる。また、その他、脂肪族アミン系、ハイドロステアリン酸系、ポリエステルアミンとして、スルパース3000、9000、17000、20000、24000（以上、ゼネカ社製）、Disperbyk-161、-162、-

163、-164（以上、ビクケミー社製）等を例示することができ、特開平9-208438号公報、特開平2000-53421号公報等に記載されているジメチルポリシロキサン・メチル（ポリシロキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミン変性シリコーン等のシリコーン化合物等を例示することができる。

【0024】

凝集せずに安定に分散している状態とは、有機溶媒中、金属-酸素結合を有する分散質が、凝結して不均質に分離していない状態を表し、好ましくは透明で均質な状態を表す。この場合、透明とは、可視光における透過率が高い状態をいい、具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1cmとし、対象試料を有機溶媒とし、光の波長を550nmとする条件下で測定した分光透過率で表して好ましくは80~100%の透過率を表す状態をいう。また、可視光における高い透過率を得るための粒子径は、1~50nmの範囲が好ましいが、本発明の金属-酸素結合を有する分散質は、平均粒径1~10nmの範囲と特徴とする。

【0025】

上記した性質を有する金属-酸素結合を有する分散質の製造方法は、例えば、金属原子としてチタンを例に挙げると、塩化チタン、オキシ塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニアル等の無機チタン化合物を、水で加水分解後、必要に応じて適当な塩基で中和する方法、チタニウムアルコキシド等の有機チタン化合物を水で加水分解する方法等例示することができる。特に、安定に分散可能な金属-酸素結合を有する分散質の製造方法として、金属アルコキシドを加水分解する方法を好ましく例示することができる。特に、前記した該金属化合物に水を添加する工程を分割して一定量の水を添加する方法において、残りの水を添加する工程を該金属化合物の加水分解開始温度以下で水を添加する方法等を好ましく例示することができる。

【0026】

このような分散質を構成する金属原子として具体的には、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛

、タンゲステン、鉛を好ましく例示することができる。

【0027】

本発明に用いられる少なくとも1以上の加水分解性基を有する金属系界面活性剤としては、加水分解可能な官能基を有し、該官能基を介して基体表面上の活性水素と反応して結合を形成することができ、該結合を形成し得る親水性部位と、疎水性部位を同一分子内に有するものであれば、特に制限されないが、特に、式(I I)で表される化合物を例示することができる。

【0028】

式(I I)中、 R^1 は、1価炭化水素基、置換基を有する1価炭化水素基、1価ハロゲン化炭化水素基、置換基を有する1価ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む1価炭化水素基、または、連結基を含む1価ハロゲン化炭化水素基を表し、 n が2以上の場合には同一、または相異なってもよい。

【0029】

R^1 が1価炭化水素基である場合、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルケニル基、またはアリアル基が好ましい。 R^1 が1価ハロゲン化炭化水素基である場合、該基とは炭化水素基中の水素原子の1個以上がハロゲン原子に置換された基をいい、アルキル基中の水素原子の2個以上がハロゲン原子に置換された基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0030】

R^1 がフッ素化アルキル基である場合、直鎖構造または分岐構造が好ましく、分岐構造である場合には、分岐部分が炭素数1～4程度の短鎖である場合が好ましい。 R^1 がフッ素化アルキル基である場合、末端炭素原子にフッ素原子が1個以上結合した基が好ましく、特に末端炭素原子にフッ素原子が3個結合した CF_3 基部分を有する基が好ましいが、末端が、フッ素原子が置換しない炭化水素基で内部の炭素鎖にフッ素原子が置換した炭素鎖であっても構わない。

【0031】

また、フッ素化アルキル基中のフッ素原子数は、 $\left[\left(\text{フッ素化アルキル基中のフッ素原子数} \right) / \left(\text{フッ素化アルキル基に対応する同一炭素数のアルキル基中に} \right. \right.$

存在する水素原子数) $\times 100$ % で表現したときに、60 % 以上が好ましく、特に 80 % 以上が好ましい。さらにフッ素化アルキル基は、末端部分にアルキル基の水素原子の全てはフッ素原子に置換されたペルフルオロアルキル部分を有し、金属原子との間に $-(CH_2)_h-$ (h は 1 ~ 6 の整数であり、2 ~ 4 の整数が好ましい) である基が存在する基が好ましい。該好ましい基の態様は、 R^1 が置換基や連結基を有する 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合も同様である。

【0032】

R^1 が置換基を有する 1 価炭化水素基である場合、1 価炭化水素基の水素原子が置換基に置換された基をいい、 R^1 が置換基を有する 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合、1 価ハロゲン化炭化水素基中の水素原子またはハロゲン原子が置換基に置換された基をいう。これらの基中の置換基としては、カルボキシル基、アミド基、イミド基、エステル基、または水酸基等が挙げられる。また、これらの基中の置換基の数は 1 ~ 3 個が好ましい。

【0033】

また、 R^1 が連結基を含む 1 価炭化水素基、または、連結基を含む 1 価ハロゲン化炭化水素基である場合、1 価炭化水素基または 1 価ハロゲン化炭化水素の炭素-炭素結合間に連結基を含む基、または、1 価炭化水素基または 1 価ハロゲン化炭化水素基の金属原子に結合する末端に連結基が結合した基が挙げられる。連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ または $-CONR^{21}-$ (R^{21} は水素原子またはアルキル基) 等が好ましい。

【0034】

これらのうち、撥水性、耐久性の観点から、 R^1 として、メチル基、フッ素化アルキル基、または連結基を有するフッ素化アルキル基であるのが好ましい。 R^1 がフッ素化アルキル基または連結基を有するフッ素化アルキル基である場合の具体例としては、下記の基を具体的に例示することができる。

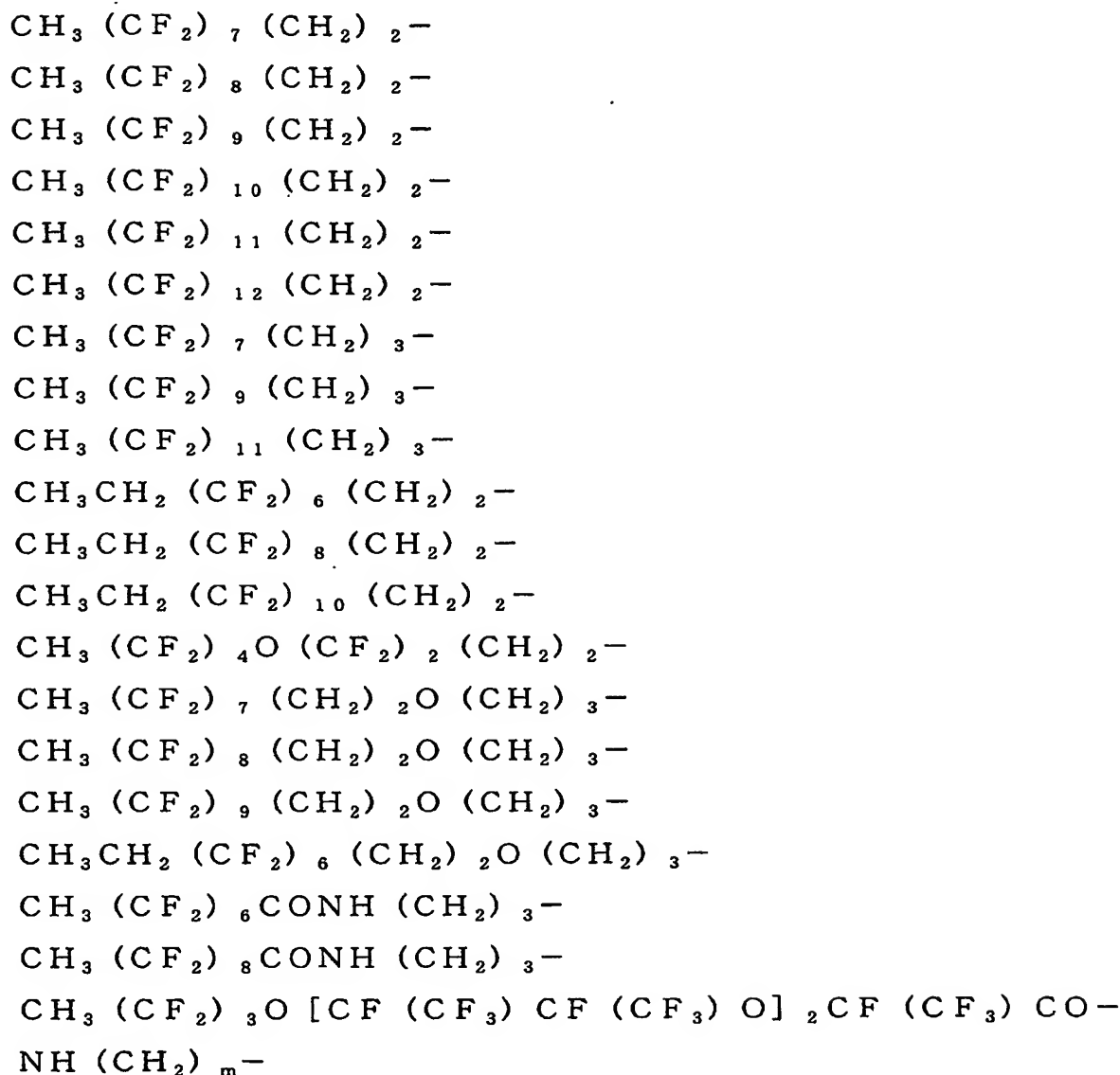
【0035】

【化7】

 CF_3- CF_3CF_2- $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CO}-$
 $\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$

【0036】

【化8】



【0037】

式 (I I) 中の Y は、加水分解性基を表し、具体的には、水酸基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 6 のアシルオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、アミノ基、またはアミド基等を例示することができ、(m-n) が 2 以上の場合には同一または相異なっているとしてもよく、特に、水酸基、置換基を有しているもよい炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、またはイソシアネート基が好ましい。

【0038】

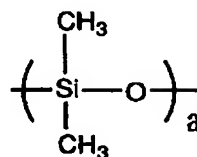
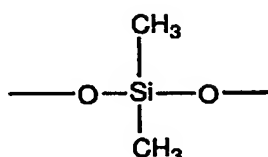
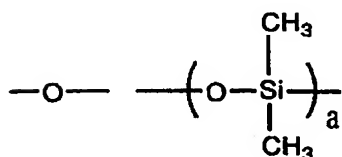
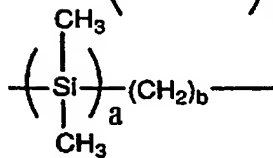
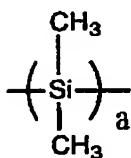
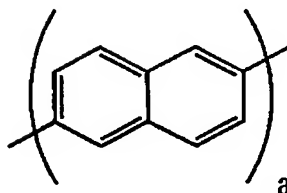
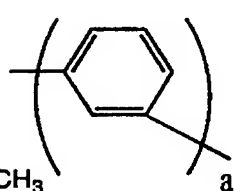
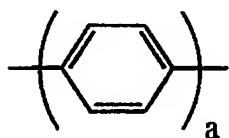
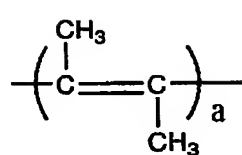
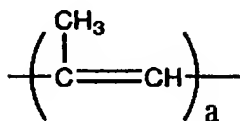
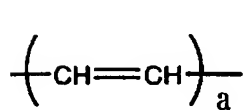
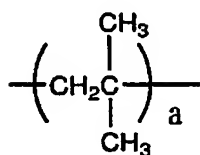
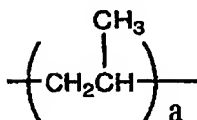
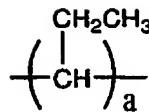
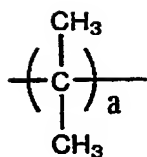
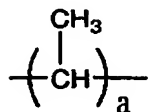
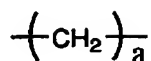
式 (I I) 中の n は、 $1 \sim (m-1)$ のいずれかの整数を表し、高密度の化学吸着膜を製造するためには、 1 であるのが好ましい。 M はケイ素原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、チタン原子、及びジルコニウム原子からなる群から選ばれる 1 種の原子を表し、原料の入手しやすさ、反応性等を考慮するとケイ素原子を好ましい。

【0039】

式 (I I) で表される化合物中、特に、式 (I I I) で表される化合物を例示することができる。式 (I I) 中、 R^2 は、アルキレン基、ビニレン基、エチニレン基、アリレン基、または、ケイ素原子及び／または酸素原子を含む 2 価官能基を表す。具体的には、下記式に示す官能基を例示することができる。

【0040】

【化9】



【0041】

上記式中、a及びbは1以上の任意の整数を表す。

式(III)中、Zは、水素原子、アルキル基、または含フッ素アルキル基を表す。rは、0または1～(m-1)のいずれかの整数を表すが、高密度の吸着膜を製造するためには、rが0の場合が好ましい。

式(II)で表される化合物としては、式(III)で表される化合物以外に

- (1) $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_g\text{--MZ}_r\text{Y}_{m-r}$
- (2) $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_s\text{--O--}(\text{CH}_2)_t\text{--MZ}_r\text{Y}_{m-r}$
- (3) $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_u\text{--Si}(\text{CH}_3)_2\text{--}(\text{CH}_2)_v\text{--MZ}_r\text{Y}_{m-r}$
- (4) $\text{CF}_3\text{COO--}(\text{CH}_2)_w\text{--MZ}_r\text{Y}_{m-r}$

等の化合物を例示することができる。式中、 g 、 s 、 u 、 v 、及び w は、任意の整数を表すが、特に好ましい範囲として、 g は1～25、 s は0～12、 t は1～20、 u は0～12、 v は1～20、 w は1～25を例示することができ、 Z 、 Y 、 r 及び m は、式(III)における意味と同じ意味を表す。

【0042】

式(II)で表される化合物として、具体的には、金属原子としてケイ素原子を代表して下記式で示す化合物を例示することができる。尚、加水分解性基についても、例示した官能基に限定されず他の加水分解性基を同様に用いることができる。

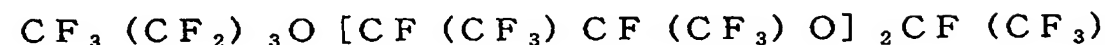
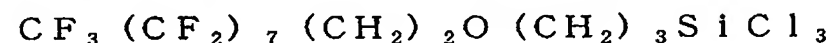
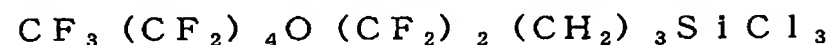
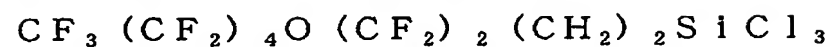
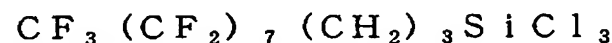
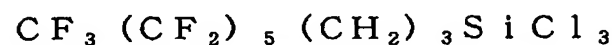
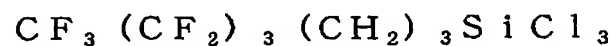
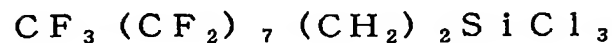
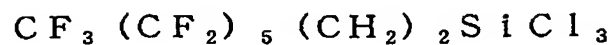
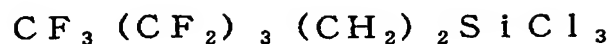
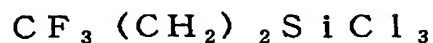
【0043】

【化10】

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$

【0044】

【化11】



【0045】

【化12】

 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3) - \text{CO}$ $\text{NH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$ $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{SiCl}_3$

【0046】

【化13】

$\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) \text{Cl}_2$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_{10} (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_{40} (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_9 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_6 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_6 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_8 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$
 $\text{CH}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 \text{CF} (\text{CF}_3)$
 $-\text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{SiCl}_3$

【0047】

上記した金属系界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して用いることが

でき、通常、溶媒に希釈して用いる。また、必要に応じて、有機溶媒中で、金属酸化物、または金属アルコキシド部分加水分解生成物存在下に加水分解した状態で用いることもできる。

【0048】

本発明の単分子膜の製造方法は、

(i) 前記した金属酸化物前駆体等を含む溶液を基板上に塗布または吹き付け、乾燥して金属酸化物膜を成膜し、

(ii) 金属酸化物膜を形成した基板に金属系界面活性剤溶液を接触させ、乾燥させる

の工程を順次行うのが好ましい。

【0049】

上記工程 (i) において、金属酸化物等を含む溶液を基板上に塗布または吹き付ける方法は、特に制限されず、ディッピング法、スピコート法、メイヤー法、はけ塗り法等、表面を平滑に塗布できる方法であれば、特に制限はされない。

また、上記工程 (ii) において、金属系界面活性剤を該基板に接触させる方法として、特に制限されず、上記したいずれの方法を用いることができるが、均一な単分子膜を形成するには、ディッピング法が好ましい。

【0050】

本発明に用いられる金属系界面活性剤の溶液中の含有量は、特に制限はないが、緻密な単分子膜を製造するためには、0.1～30重量%の範囲がシラン系化合物の溶液として好ましい。

【0051】

本発明に用いられるプラスチック基板としては、シート、板状、フィルム等が用いられ、特にフィルムが好ましく、具体的に、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ニトロセルロース、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエチレン被覆紙、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、テフロン（登録商標）などを用いることができる。

【0052】

基体の大きさや形には特に制限されず、平板、立体物、フィルム等いずれも使用することができる。また、塗装した物品でも用いることができる。これらの支持体には温度や湿度の変化によって寸法が変化する、いわゆる寸度安定性を向上する目的で、ポリ塩化ビニリデン系ポリマーを含む防水層を設けてもよい。さらに、ガスバリアーの目的で、有機及び／又は無機化合物の薄膜を設けてもよい。有機薄膜の例としてはポリビニルアルコール、ポリ（エチレン-*c o*-ビニルアルコール）等があげられ、無機化合物の例としては、シリカ、アルミナ、タルク、バーミキュライト、カオリナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。また、その他諸機能のため基板中に各種有機及び／又は無機添加物が加えられていてもよい。

【0053】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

【0054】

【実施例】

[金属酸化物前駆体を含む溶液の調製]

窒素ガス置換した4つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド（日本曹達(株)製A-1）530 gをトルエン1960 gに溶解し、エタノール／ドライアイスバスで-15℃に冷却した。別に、イオン交換水30.4 g（モル比（ H_2O/Ti ）=0.9）をイソプロパノール274 gに混合し、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら90分かけて滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を-15~-10℃に維持した。滴下終了後-10℃で30分間、室温まで昇温した後1時間攪拌を続け、無色透明の液体を得た。次にこの溶液をエタノール／ドライアイスバスで-80℃に冷却し、イオン交換水20.3 g（モル比（ H_2O/Ti ）=0.6）とイソプロパノール183 gの混合溶液を90分かけて攪拌滴下した。滴下終了後、3時間かけて室温に戻した。この溶液を90~100℃で2時間還流し、無色透明な溶液（C-1）を得た。溶液中の固形分濃度は、酸化チタン換算で5重量%であった。また、ゾルの平均粒径は

5. 6 nmと粒径分布のシャープな単分散性を示した。

【0055】

チタンテトライソプロポキシド（日本曹達(株)製A-1：純度99%、酸化チタン換算濃度28.2重量%）12.4 gを4つ口フラスコ中で、トルエン45.0 gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水1.26 g（モル比（水／Ti原子）=1.6）をイソプロパノール11.3 gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記4つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下した。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間同温度で攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な溶液（C-2）を得た。溶液の固形分濃度は酸化チタン換算で5重量%であった。さらに無水トルエンで希釈して、無色透明な溶液（C-3）を得た。溶液の固形分濃度は、酸化チタン換算で1重量%であった。

【0056】

ジルコニウムテトラn-ブトキシド（日本曹達(株)製TBZR：純度87%、酸化ジルコニウム換算濃度32.2重量%）10.8 gを4つ口フラスコ中で、トルエン溶液46.9 gに溶解し、窒素ガス置換した後に、エタノール／液体窒素バス中で-80℃に冷却した。別に、イオン交換水0.812 g（モル比（H₂O／Zr）=1.6）を2-ブタノール7.30 gに混合後、-80～-70℃に冷却した状態で、上記四つ口フラスコ中へ攪拌しながら滴下し、加水分解を行なった。滴下中は、フラスコ内の液温を-80～-70℃に維持した。滴下終了後、30分間冷却しながら攪拌後、室温まで攪拌しながら昇温して、無色透明な溶液（C-4）を得た。得られた溶液中の固形分濃度は、酸化ジルコニウム換算で5重量%であった。さらに、無水トルエンで希釈して、無色透明な溶液（C-5）を得た。得られた溶液の固形分濃度は、酸化ジルコニウム換算で1重量%であった。

【0057】

[単分子膜の前駆体を含む溶液の調製]

ヘプタデカトリフルオロデシルトリメチキシラン（FAS-17：信越化学

工業社製)を無水トルエンで希釈して、固形分濃度0.5重量%の溶液(C-6)を得た。

【0058】

ヘプタデカトリフルオロデシルトリメトキシシラン(FAS-17:信越化学工業社製)を脱水トルエンで希釈して得た5重量%のFAS-17溶液100gに溶液(C-1)3.36gを混合し、30分間攪拌した。この溶液に、イオン交換水を飽和させたトルエン溶液900gを滴下し、滴下終了後、2時間攪拌し、加水分解を行った。この溶液をろ過し、溶液(C-7)を得た。

【0059】

実施例1

溶液(C-1)を用い、超音波洗浄した表面の平均粗さが2nmであるソーダライムガラス基板上に、No.3のバーコータを用いて塗布し、150℃で30分間乾燥して、ガラス基板上に薄膜を形成した。SPM装置(セイコーインスツルメント社製、SPA-400(SII))を用いて薄膜表面の形状を測定したところ、その表面の平均粗さは、2.5nm(溶液C-1、図1)であり、本発明の金属酸化物膜の表面が平滑であり、単分子膜を効率よく生成させるのに好適であることがわかった。

上記のようにして得られた金属酸化物膜付きの基板を、オゾンガス洗浄を2分間した後、溶液(C-6)に10分間浸漬後、60℃、10分間乾燥し、FAS-17よりなる化学吸着膜を成膜した。FAS-17膜表面にマイクロシリンジから水、トルエン(Tol)、イソプロピルアルコール(IPA)を5 μ lを滴下し、60秒後に、接触角測定器(エルマ(株)社製、360S型)を用いて接触角を測定したところ、106°(水)、62°(トルエン)、40°(IPA)であり、十分に撥水性を示した。また、表面の平均粗さは、2.3nmであったことから、FAS-17膜は、基板表面上に緻密に形成されていることがわかった。

【0060】

実施例2～9

実施例1と同様に、表1に示す必要に応じて表面オゾン処理を施した基板上に

、所定の示すバーコート No を用いて成膜し、所定の乾燥温度で乾燥し、金属酸化物膜を得た。また表 1 に示す所定の方法により調整した溶液を用い、さらに、表 1 に示す所定の金属系界面活性剤溶液を用いて、所定の時間浸漬させる以外は、実施例 1 と同様に行い金属酸化物膜上に自己組織化膜からなる単分子膜を製造した結果を、実施例 1 の結果と合わせて表 1 にまとめて示す。ポリエステル (PET) 基板及びアクリル基板において密着性、接触角の良好な自己組織化膜からなる単分子膜がえられた。

【0061】

比較例 1 ～ 3

表 1 に示す所定の基板の上に、チタンテトライソプロポキシド (日本曹達 (株) 製 A-1 : 純度 99%、酸化チタン換算濃度 28.2 重量%) をエタノールで希釈した酸化チタン濃度が 0.5 重量% の溶液 (C-8) を用いて金属酸化物膜を形成する以外に、実施例 1 と同様にして単分子膜を製造した。その結果をまとめて表 1 に示す。ポリエステル (PET) 基板及びアクリル基板では、金属酸化物膜の密着性が悪く、膜の剥離がみられた。ガラス基板では、自己組織化膜からなる単分子膜の形成が不十分で十分な撥水性を得ることができなかった。

【0062】

比較例 4、5

酸化チタン微粒子ゾル溶液 (石原産業 STS-01、粒子系 7 nm、C-9) をエタノールで 1 重量% に希釈した溶液を用い、実施例 1 と同様に、アクリル基板または超音波洗浄した表面の平均粗さが 2 nm であるソーダライムガラス基板の上に、No. 3 のバーコートを用いて塗布し、150℃で30分間乾燥して、ガラス基板上に薄膜を形成した。その結果をまとめて表 1 に示す。SPM 装置 (セイコーインスツルメント社製、SPA-400 (SII)) を用いて薄膜表面の形状を測定した金属酸化物膜の表面の平均粗さは、45 nm (酸化チタン微粒子、図 2) であり、密着性および耐摩耗性の劣る膜であった。

【0063】

FAS-17 よりなる化学吸着膜中の元素を XPS 装置 (Quantum 2000、アルバックファイ (株) 製) を用いて、分析したところ、フッ素原子と炭素原子のモ

ル比 (F/C) が、1.72 であり、加水分解がすべて進行した場合の理論値 1.70 とよい一致をみた。また、該自己組織化膜の深さ方向の元素組成分析結果 (図 3 および 4) から、FAS-17 よりなる化学吸着膜は、膜厚 2 nm の薄い単分子膜の形成が示唆された。また、金属酸化物膜中に炭素を殆ど含まれておらず、200℃以下の低温処理でも有機物を含まない膜が得られていた。

【0064】

また、実施例 1 に記載の FAS-17 よりなる化学吸着膜上に 2 mW/cm^2 の強度の 245 nm の UV を 3 時間照射した後の接触角の変化を測定したところ、3 時間後において、 3.5° (水)、 0° (トルエン)、 0° (IPA) となった。このことは、UV 照射により、基板上の FAS-17 が脱離し、酸化チタン膜が露出したことを意味しており、UV 等のエネルギーを特定の位置に照射することにより、容易に特定のパターンを形成できることを示唆していると言える。

【0065】

【表 1】

表 1.

実施例	基板		金属酸化物膜			自己組織化膜		膜の接触角 (°)		
	種類	オゾン 処理	溶液	パーコー ター	乾燥温度 ℃	溶液	浸漬時間 min	水	トルエン	I P A
実施例 1	ガラス	あり	C-1	No. 3	150	C-6	10	106	62	40
実施例 2	PET	あり	C-1	No. 3	100	C-7	10	103	62	38
実施例 3	アクリル	あり	C-1	No. 3	60	C-7	10	105	62	40
実施例 4	ガラス	あり	C-2	No. 3	150	C-7	10	107	63	41
実施例 5	アクリル	あり	C-3	No. 5	60	C-7	10	102	61	38
実施例 6	ガラス	あり	C-4	No. 3	150	C-6	10	105	62	42
実施例 7	ガラス	なし	C-5	No. 3	150	C-7	10	102	59	39
実施例 8	PET	あり	C-5	No. 5	100	C-7	20	100	58	38
実施例 9	アクリル	あり	C-5	No. 3	60	C-7	20	100	58	38
比較例 1	アクリル	なし	C-8	No. 3	60	C-8 膜の剥離				
比較例 2	PET	なし	C-8	No. 3	100	C-8 膜の剥離				
比較例 3	ガラス	あり	C-8	No. 3	150	C-7	60	75	31	25
比較例 4	アクリル	なし	C-9	No. 5	60	C-9 膜の剥離				
比較例 5	ガラス	あり	C-9	No. 3	150	C-9 膜の表面の凹凸著しい				

【0066】

また、比較例 1～2 において、金属酸化物膜が剥離して自己組織化膜の形成が難しく、比較例 3 のにおいて単分子膜が形成されたと考えられるが、撥水性が十分ではなく、緻密な膜が形成されているとはいえなかった。

【0067】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の方法を用いることで、不純物の少ない均質で、しかも緻密な自己組織型単分子膜を、特殊な装置を用いることなくしかも短時間で成膜することができる。また、このような単分子膜は、UV 等の照射により容易に基板表面から脱離させることが可能であることから、親水性部位と疎水性部位を有するナノスケールの微細なパターンを形成することができ、このようなパターンは電気デバイス用等の設計パターンの形成用に用いられ、産業上の利用価値は高いといえる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 C-1 液から形成した膜表面形状を示す。

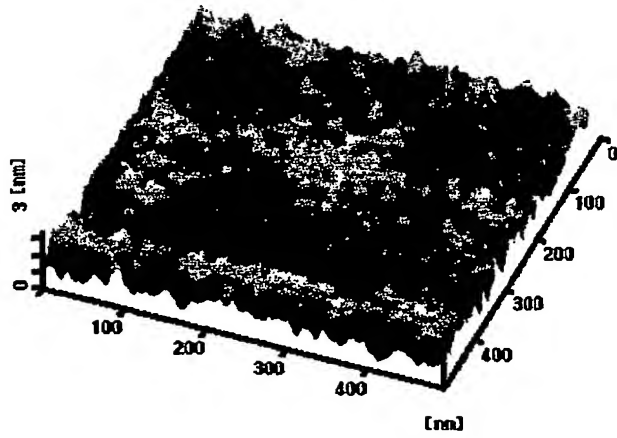
【図 2】 STS-01 の膜表面形状を示す。（比較例 3）

【図 3】 実施例 1 にて形成した膜の深さ方向の元素組成を示す。

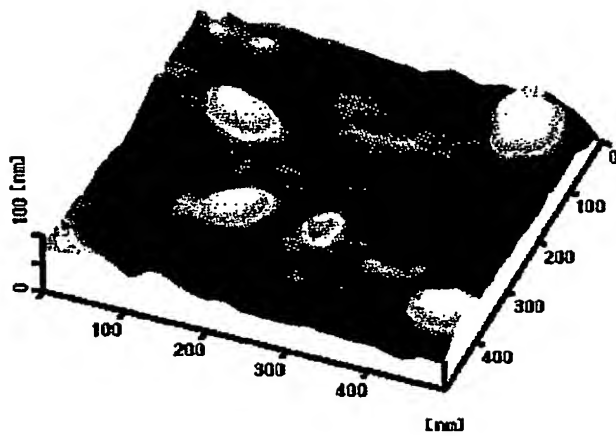
【図 4】 実施例 1 にて形成した膜表面近くの深さ方向の元素組成を示す。

【書類名】 図面

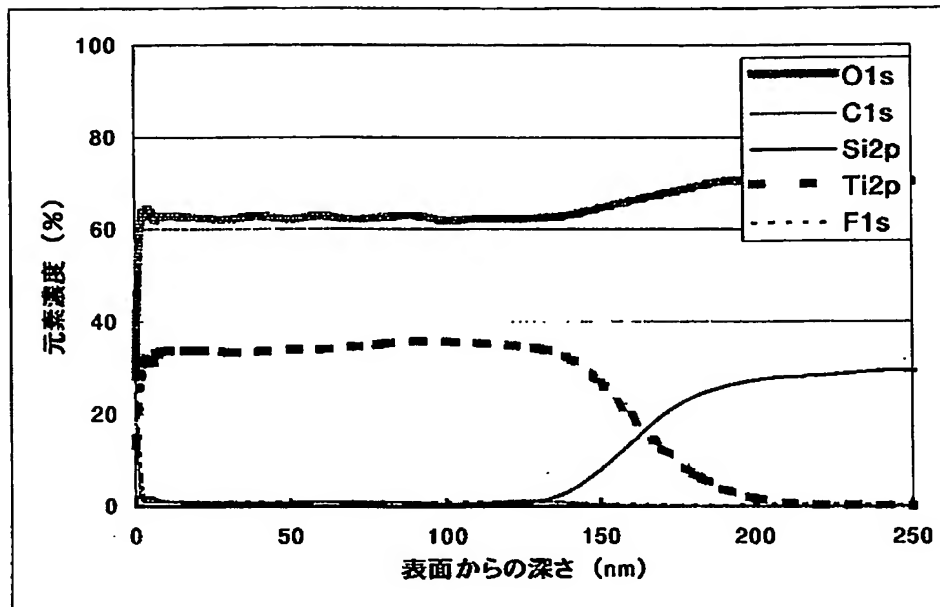
【図 1】



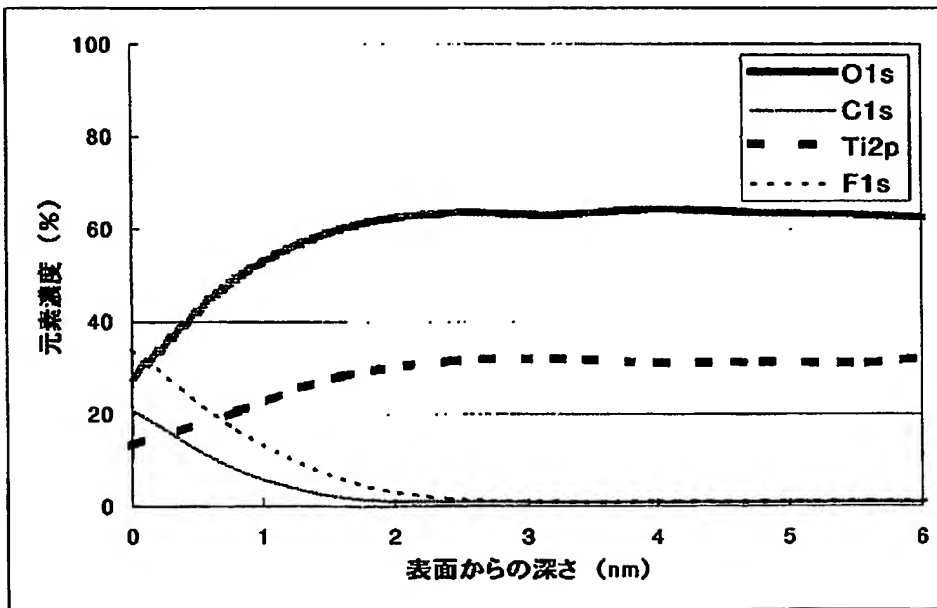
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

従来の化学気相蒸着法を用いて稠密な単分子膜を形成して微細なパターンニングを行う方法は、高温真空状態で行うため特殊な装置を必要とし、単分子膜を形成するのに時間を要するなど実用上満足 of いくものではなく、本発明は、短時間でしかも微細なパターンニングが可能な稠密な自己集積単分子膜を成膜する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】

均質、かつ、表面が平滑である特定の金属酸化物膜を基板上に成膜した下地層に用いることにより、加水分解性基を有する金属系界面活性剤を接触させることで稠密な単分子膜を短時間で成膜し、しかも微細なパターンニングが可能な稠密な自己集積単分子膜が得られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-329097
受付番号	50201711360
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年11月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-329097

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名

日本曹達株式会社